

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06287219  
PUBLICATION DATE : 11-10-94

APPLICATION DATE : 30-03-93  
APPLICATION NUMBER : 05097287

APPLICANT : NIPPON ZEON CO LTD;

INVENTOR : MORI OSAMU;

INT.CL. : C08F 8/04 C08F220/42

TITLE : PRODUCTION OF NITRILE GROUP-CONTAINING HIGHLY SATURATED  
COPOLYMER RUBBER LATEX

ABSTRACT : PURPOSE: To provide method for producing a nitrile group-containing highly saturated copolymer rubber, capable of holding a latex state also after hydrogenation reaction by selectively hydrogenating the carbon-carbon double bonds of a nitrile group-containing unsaturated copolymer rubber in a latex state substantially in a non-solvent system.

CONSTITUTION: A method for producing a nitrile group-containing highly saturated copolymer rubber latex by reacting a nitrile group-containing unsaturated copolymer rubber in latex state with hydrogen in the presence of a hydrogenating catalyst to selectively hydrogenate the carbon-carbon double bond in the copolymer rubber comprises using a palladium compound as a hydrogenation catalyst, adding an acid in an amount of 0.510 times moles that of the palladium element of the palladium compound, and subsequently adding the aqueous solution of the prepared catalyst to the copolymer latex.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-287219

(43) 公開日 平成6年(1994)10月11日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 8 F 8/04  
220/42

識別記号

M G B  
M M X

庁内整理番号

7308-4 J  
7242-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-97287

(22) 出願日 平成5年(1993)3月30日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 大浦 清護

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号  
日本ゼオン株式会社研究開発センター内

(72) 発明者 森 修

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号  
日本ゼオン株式会社研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 西川 繁明

(54) 【発明の名称】 ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムラテックスの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ラテックス状態でニトリル基含有不飽和共重合体ゴムの炭素-炭素二重結合を、実質的に非溶媒系で、選択的に水素化するとともに、水素化反応後もラテックス状態を保持することができるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの製造方法を提供すること。

【構成】 ラテックス状態のニトリル基含有不飽和共重合体ゴムを、水素化触媒の存在下、水素と反応させて、該共重合体ゴム中の炭素-炭素二重結合を選択的に水素化するに当たり、水素化触媒としてパラジウム化合物を使用し、かつ、パラジウム化合物のパラジウム元素に対して0.5~1.0倍モルの酸を添加して調製した触媒水溶液を該共重合体ゴムラテックスに添加して、水素ガスにより水素化反応を行うことを特徴とするニトリル基含有高飽和共重合体ゴムラテックスの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ラテックス状態のニトリル基含有不飽和共重合体ゴムを、水素化触媒の存在下、水素と反応させて、該共重合体ゴム中の炭素-炭素二重結合を選択的に水素化するに当たり、水素化触媒としてパラジウム化合物を使用し、かつ、パラジウム化合物のパラジウム元素に対して0.5～10倍モルの酸を添加して調製した触媒水溶液を該共重合体ゴムラテックスに添加して、水素ガスにより水素化反応を行うことを特徴とするニトリル基含有高飽和共重合体ゴムラテックスの製造方法。

【請求項2】 酸が、無機の強酸である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 パラジウム化合物が、カルボン酸のパラジウム塩、硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、塩化パラジウム、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム、またはヘキサクロロパラジウム酸アンモニウムである請求項1または2記載の製造方法。

【請求項4】 請求項1記載の製造方法により得られるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムのラテックス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ラテックス状態のニトリル基含有不飽和共重合体ゴムの炭素-炭素二重結合を、水素化触媒の存在下、水素により選択的に水素化してニトリル基含有高飽和共重合体ゴムラテックスを製造する方法に関し、さらに詳しくは、実質的に非溶媒系で水素化反応を行い、水素化反応後もラテックス状態を保持したニトリル基含有高飽和共重合体ゴムラテックスの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム(NBR)などのニトリル基含有不飽和共重合体ゴムの炭素-炭素二重結合を選択的に水素化する方法としては、一般に、該共重合体ゴムの有機溶媒溶液に、水素化触媒を添加し、水素により選択的に水素化する方法が採用されてきた。ところが、ニトリル基含有不飽和共重合体ゴムは、乳化重合法により水性エマルジョン(ラテックス)として得られることが多く、しかも水素化反応により得られた飽和共重合体についても、ラテックスとして使用することが多い。

【0003】 そこで、最近、ラテックス状態のニトリル基含有不飽和共重合体ゴムの炭素-炭素二重結合を、ラテックス状態を保持したまま、選択的に水素化する方法について、各種の提案がなされている(例えば、特開昭59-115303号、特開昭59-133219号、米国特許第3,898,208号、特開平2-178305号など)。

【0004】 ところが、従来提案されているラテックス状態での水素化方法では、水素化反応を均一かつ効率よく行うために、ニトリル基含有不飽和共重合体ゴムを有

機溶媒により溶解または膨潤させている。具体的には、反応系に、該不飽和共重合体ゴムを溶解ないしは膨潤させる溶媒または水素化触媒溶液を添加してから、水素化反応を行っている。したがって、水素化反応終了後には、有機溶媒の回収工程が必要となる。

【0005】 また、特開昭59-161415号には、ヒドラジンと過酸化水素水を用いてニトリル基含有不飽和共重合体ゴムの炭素-炭素二重結合を水素化する方法が提案されている。この方法では、有機溶媒は使用しないもののヒドラジンを水素発生源とするため、水素ガスより高価であるばかりでなく、発癌性物質であるという問題がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、ラテックス状態でニトリル基含有不飽和共重合体ゴムの炭素-炭素二重結合を、実質的に非溶媒系で、選択的に水素化するとともに、水素化反応後もラテックス状態を保持することができるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの製造方法を提供することにある。

【0007】 本発明者等は、この目的を達成すべく鋭意検討の結果、水素化触媒として、パラジウム化合物を用いるとともに、酸の共存下にパラジウム化合物の水溶液を調製し、得られた触媒水溶液をラテックス状態のニトリル基含有不飽和共重合体ゴムに添加して、水素ガスにより水素化反応を行うと、有機溶媒を使用することなく、該不飽和共重合体ゴムの炭素-炭素二重結合を効率よく選択的に水素化することができ、高飽和共重合体ゴムラテックスの得られることを見出した。本発明は、この知見に基づいて完成するに到ったものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 かくして、本発明によれば、ラテックス状態のニトリル基含有不飽和共重合体ゴムを、水素化触媒の存在下、水素と反応させて、該共重合体ゴム中の炭素-炭素二重結合を選択的に水素化するに当たり、水素化触媒としてパラジウム化合物を使用し、かつ、パラジウム化合物のパラジウム元素に対して0.5～10倍モルの酸を添加して調製した触媒水溶液を該共重合体ゴムラテックスに添加して、水素ガスにより水素化反応を行うことを特徴とするニトリル基含有高飽和共重合体ゴムラテックスの製造方法が提供される。

## 【0009】 以下、本発明について詳述する。

(ニトリル基含有不飽和共重合体ゴム) 本発明で用いられるニトリル基含有不飽和共重合体ゴムは、共役ジエンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリルとの共重合体が代表的なものであり、他にこれらと共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合成分として含む共重合体であってもよい。これらの共重合体は、通常、乳化重合法によりラテックス状態で得られるものである。各単量体の構成比は、通常、共役ジエン単量体単位30～90重量、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル単量体単位10～50重量部、エチレン性

不飽和単量体単位0~20重量部である。

【0010】共役ジエンとしては、特に制限されないが、その具体例として、1, 3-ブタジエン、イソブレン、2, 3-ジメチルブタジエン、1, 3-ペンタジエン、ハロゲン置換ブタジエン等の脂肪族共役ジエンを挙げることができる。これらの共役ジエンは、それぞれ単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。α, β-不飽和ニトリルとしては、ニトリル基及び重合可能な不飽和結合を有するものであればよいが、その具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどを

【0011】エチレン性不飽和単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸、及びその塩；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸テトラフルオロプロピル、イタコン酸エチル、イタコン酸ジ-n-ブチル、フマル酸ブチル、マレイン酸ブチル、(メタ)アクリル酸メトキシメチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸メトキシエトキシエチル等の不飽和カルボン酸エステル；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N, N'-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド等のN-置換(メタ)アクリルアミド；(メタ)アクリル酸シアノメチル、(メタ)アクリル酸2-シアノエチル、(メタ)アクリル酸1-シアノプロピル、(メタ)アクリル酸2-エチル-6-シアノヘキシル、(メタ)アクリル酸3-シアノプロピル等の(メタ)アクリル酸シアノアルキルエステル；フルオロエチルビニルエーテル等のフルオロアルキルビニルエーテル；ビニルピリジンなどが挙げられる。また、本発明において、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン等の非共役ジエンもエチレン性不飽和単量体として使用することができる。

【0012】さらに、共重合可能な単量体として、例えば、N-(4-アニリノフェニル)(メタ)アクリルアミド、N-(4-アニリノフェニル)シナナムアミド、N-(4-アニリノフェニル)クロトンアミド、N-(4-アニリノフェニル)アミノ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルエーテル、(メタ)アクリル酸-5-N-(4-アニリノフェニル)アミノ-2-ヒドロキシベンチル、(メタ)アクリル酸-2-N-(4-アニリノフェニル)アミノエチル、N-[4-(メチルアミノ)フェニル](メタ)アクリルアミド、N-(4-アニリノフェニル)マレインイミド、N-[4-(メチルアミノ)フェニル]マレインイミド、N-フェニル-4-(3-ビニルベンジルオキシ)アニリン、N-フェニル-4-(4-ビニルベンジルオキシ)アニリン等の

共重合性老化防止剤を共重合させることもできる。

【0013】本発明で使用するニトリル基含有不飽和共重合体ゴムの具体例としては、例えば、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴム、イソブレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴム、イソブレン-アクリロニトリル共重合体ゴム、ブタジエン-アクリル酸メチル-アクリロニトリル共重合体ゴム、ブタジエン-アクリル酸-アクリロニトリル共重合体ゴム、ブタジエン-エチレン-アクリロニトリル共重合体ゴム、アクリル酸ブチル-アクリル酸エトキシエチル-ビニルノルボルネン-アクリロニトリル共重合体ゴムなどが挙げられる。

【0014】上記単量体を乳化重合する方法は、従来の公知の方法を採用すればよい。すなわち、乳化重合の方法は、回分式、半回分式、連続式のいずれでもよく、重合温度や圧力も制限されない。重合時に使用する乳化剤も、特に制限されず、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤などを使用できるが、なかでもアニオン性界面活性剤が好ましい。これらの乳化剤は、それぞれ単独で使用するか、あるいは二種以上を併用してもよい。その使用量は、特に制限されないが、水素化反応の前後で実質的に同一の平均粒子径を有するラテックスを得るには、20重量%以下の濃度が好ましい。なお、水素化反応を行う際に、高濃度のラテックスを水で希釈して、濃度調節を行うこともできる。また、重合開始剤、分子量調整剤等も、通常使用されているものでよい。

【0015】(水素化触媒)本発明で使用する水素化触媒のパラジウム化合物としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ラウリン酸、コハク酸、ステアリン酸、オレイン酸、フタル酸、安息香酸等のカルボン酸のパラジウム塩；塩化パラジウム、ジクロロ(シクロオクタジエン)パラジウム、ジクロロ(ノルボルナジエン)パラジウム、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム、テトラクロロパラジウム酸アンモニウム等のパラジウム化合物の塩素化物；臭化パラジウム；ヨウ化パラジウム；硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、テトラシアノパラジウム酸カリウム等の無機の化合物や錯塩；等を挙げることができる。これらの中でも、カルボン酸のパラジウム塩、硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、塩化パラジウム、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム、ヘキサクロロパラジウム酸アンモニウム等が好適であり、特に、カルボン酸のパラジウム塩が好ましい。

【0016】本発明では、パラジウム化合物を水に溶解しないしは分散させた水溶液として使用するが、触媒活性を高めるために、酸を共存させる。酸の具体例としては、例えば、硝酸、硫酸、磷酸、酢酸、塩酸などの無機の強酸、酢酸などの有機酸が挙げられる。触媒活性を大幅に向上させるには、無機の強酸が好ましい。これらの酸は、パラジウム化合物のパラジウム元素に対して、通

常0.5~10倍モル、好ましくは1~5倍モルの範囲で使用する。具体的には、パラジウム化合物の水溶液を作成する際に、これらの酸を添加することにより、触媒水溶液を調製する。触媒水溶液の安定性を維持する目的で、分散剤、コロイド保護剤を添加することも可能である。パラジウム化合物の使用量は、ニトリル基含有不飽和共重合体ゴムの種類や目的とする水素化率等に応じて適宜定めることができるが、通常、ニトリル基含有不飽和共重合体ゴム当たり5~6000ppm、好ましくは10~4000ppmの範囲である。

【0017】(水素化反応条件)本発明において、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムラテックスは、ニトリル基含有不飽和共重合体ゴムラテックスを、水素化触媒の存在下、ラテックス状態で水素化反応を行うことにより、ニトリル基含有不飽和共重合体中の炭素-炭素二重結合を選択的に水素化することによって得られる。水素化触媒としては、前記パラジウム化合物と酸とを含む触媒水溶液を使用し、これを該ラテックスに添加する。添加方法は、特に限定されない。ラテックスと触媒水溶液とを単に混合してもよい。

【0018】水素化反応温度は、通常20~150℃、好ましくは30~100℃である。水素化反応温度が高過ぎると、ニトリル基の水素化等の副反応が起こり、望ましくない。水素源としては、水素ガスを使用し、ラテックス状態のニトリル基含有不飽和共重合体ゴムと接触させる。水素圧は、通常大気圧~150kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは5~100kg/cm<sup>2</sup>の範囲で操作するのがよい。それ以上の高圧でも構わないが、設備費が高価になるため、可能な限り低圧で操作することが望ましい。水素化反応終了後、反応系にイオン交換樹脂等を添加して触媒を吸着後、遠心分離法、濾過等の方法を用いて触媒を除去することができる。

【0019】(ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムラテックス)不飽和の指標としてヨウ素価を用いると、本発明の製造方法により得られるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムのヨウ素価は、120以下であることが好ましい。ヨウ素価が高過ぎると、当該ゴムの耐熱性や耐オゾ

ン性等の特性が損なわれる。

【0020】水素化反応により得られたニトリル基含有高飽和共重合体ゴムラテックスは、水素化反応後、必要に応じて濃縮することができる。濃縮方法としては、ロータリーエバポレータ、スプレー蒸発法、高速遠心分離機法等の通常の方法が採用できる。多くの用途において、固形分濃度は、通常30~70重量%の範囲に調節する。

【0021】

10 【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、これらの例において、部及び%は、特に断りのない限り重量基準である。

【0022】[実施例1~8、比較例1]ニトリル基含有不飽和共重合体ゴムラテックスとして、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム石鹸を乳化剤として乳化重合することにより得られた結合アクリロニトリル量37.5重量%のアクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム(NBR)ラテックス(平均粒子径0.09μm)を用いて、以下の手順により水素化反応を行った。

20 【0023】全固形分濃度を30重量%に調整したNBRラテックス400ml(全固形分120g)と、酢酸パラジウム(Pd/NBR比=1000ppm)を表1に示す各種の酸を添加して調製した水素化触媒水溶液300mlとを、攪拌機付きの1Lのオートクレーブに投入し、窒素ガスを10分間流してラテックス中の溶存酸素を除去した。

【0024】系内を2回水素ガスで置換後、30気圧まで水素ガスを加圧し、内容物を50℃まで加温して、6時間反応させた。その後、減圧下でロータリーエバポレータを用いて濃縮した後、各共重合体のヨウ素価、水素化率、及び該ゴムラテックスの平均粒子径を測定した結果を表1に示す。比較のために、酸を添加せずに酢酸パラジウムの水溶液を用いた場合についても示す(比較例1)。

【0025】

【表1】

7

8

	パラジウム化合物	酸	酸/Pd モル比	ヨウ素価 (g/100g)	水素 化率 (%)	平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )
比較例1	酢酸パラジウム	—	0	270.6	7.7	0.12
実施例1	酢酸パラジウム	硝酸	1.0	64.0	78.2	0.09
実施例2	酢酸パラジウム	硝酸	2.0	24.5	91.7	0.09
実施例3	酢酸パラジウム	硝酸	4.0	14.5	95.1	0.09
実施例4	酢酸パラジウム	硫酸	1.0	40.6	86.2	0.09
実施例5	酢酸パラジウム	硫酸	2.0	26.8	90.9	0.09
実施例6	酢酸パラジウム	硫酸	4.0	58.4	80.1	0.09
実施例7	酢酸パラジウム	燐酸	4.0	29.0	90.2	0.09
実施例8	酢酸パラジウム	酢酸	4.0	72.0	75.5	0.09

表1より、パラジウム化合物の水溶液を調製する際に、酸を添加して触媒水溶液を調製することによって、触媒の活性が向上することが分かる。特に、無機の強酸を用いると、水素化効率が顕著に向上する。

【0026】【実施例9～15】実施例1～8で使ったのと同じニトリル基含有不飽和共重合体ゴムラテックスを使用して、以下の手順によって水素化反応を行った。全固形分濃度を30重量%に調整したNBRラテックス400ml（全固形分120g）と、表2に示す各種パラジウム化合物（Pd/NBR比＝1000ppm）にパラジウム元素の3倍モルの硝酸を添加して調製\*

\*した水素化触媒水溶液300mlとを、攪拌機付きの1Lのオートクレープに投入し、窒素ガスを10分間流してラテックス中の溶存酸素を除去した。

【0027】系内を2回水素ガスで置換後、30気圧まで水素ガスを圧入し、内容物を50℃まで加温して、6時間反応させた。その後、減圧下でロータリーエバポレーターを用いて濃縮した後、各共重合体のヨウ素価、水素化率、及び該ゴムラテックスの平均粒子径を測定した結果を表2に示す。

【0028】

【表2】

	パラジウム化合物	酸	酸/Pd モル比	ヨウ素価 (g/100g)	水素 化率 (%)	平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )
実施例9	酢酸パラジウム	硝酸	3.0	28.6	90.3	0.09
実施例10	硝酸パラジウム	硝酸	3.0	40.2	86.3	0.09
実施例11	プロピオン酸パラジウム	硝酸	3.0	33.5	88.6	0.09
実施例12	硫酸パラジウム	硝酸	3.0	46.3	84.3	0.09
実施例13	塩化パラジウム	硝酸	3.0	68.6	86.7	0.09
実施例14	テトラクロロパラジウム酸ナトリウム	硝酸	3.0	50.2	83.0	0.09
実施例15	ヘキサクロロパラジウム酸アンモニウム	硝酸	3.0	30.3	89.7	0.09

表2より、パラジウム化合物の種類によって触媒活性の違いは見られるが、酸の共存下で触媒水溶液を調製することにより、パラジウム化合物からなる水素化触媒の活性が非常に高いことがわかる。

【0029】【実施例16～22、比較例2】ニトリル

基含有不飽和共重合体ゴムラテックスとして、アルキルベンゼンスルホン酸Na石鹸を乳化剤として乳化重合することにより得られた結合アクリロニトリル量36.5重量%、メタクリル酸量4.0重量%のカルボキシル化アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム（X-NB

R) ラテックス (平均粒子径  $0.10 \mu\text{m}$ ) を使用し、以下の手順により水素化反応を行った。

【0030】全固形分濃度を30重量%に調整したX-NBRラテックス400ml (全固形分120g) と、表3に示す各種パラジウム化合物 (Pd/NBR比=1000ppm) にパラジウム元素の3倍モルの硝酸を添加して調製した水素化触媒水溶液300mlとを、攪拌機付きの1Lのオートクレープに投入し、窒素ガスを1\*

\* 0分間流してラテックス中の溶存酸素を除去した。

【0031】系内を2回水素ガスで置換後、30気圧まで水素ガスを加圧し、内容物を50℃まで加温して、6時間反応させた。その後、減圧下でロータリーエバポレーターを用いて濃縮した後、各共重合体のヨウ素価、水素化率、及び平均粒子径を測定した結果を表3に示す。

【0032】

【表3】

	パラジウム化合物	酸	酸/Pd m比	ヨウ素価 (g/100g)	水素 化率 (%)	平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )
実施例 16	酢酸パラジウム	硝酸	3.0	20.3	92.7	0.10
実施例 17	硝酸パラジウム	硝酸	3.0	34.8	87.5	0.10
実施例 18	プロピオン酸パラジウム	硝酸	3.0	26.1	90.7	0.10
実施例 19	硫酸パラジウム	硝酸	3.0	36.3	87.0	0.10
実施例 20	塩化パラジウム	硝酸	3.0	56.6	79.7	0.10
実施例 21	テトラクロロパラジウム酸ナトリウム	硝酸	3.0	39.2	86.0	0.10
実施例 22	ヘキサクロロパラジウム酸アンモニウム	硝酸	3.0	20.3	92.7	0.10
比較例 2	酢酸パラジウム	—	0	237.2	15.0	0.11

表3より、カルボキシル基を含有する共重合体ゴムラテックスについても、パラジウム化合物の種類によって触媒活性の違いは見られるが、酸の共存下で触媒水溶液を調製することにより、パラジウム化合物からなる水素化触媒の活性が顕著に向上することが分かる。

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、ニトリル基含有不飽和共重合体ゴムラテックスを、有機溶媒を使用することなく、ラテックス状態で水素化反応できるため、従来の水素化反応法に比べ、工程を大幅に簡略化できる。しかも、ラテックス粒子を有機溶媒で膨潤させることがないため、ラテックス粒子同士の合一による粒子の肥大化も

防止できる。したがって、水素化反応前後のラテックス平均粒子径は、ほとんど変化しない。本発明の製造方法により得られるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムラテックスは、未加硫及び加硫フィルム強度が強く、かつ耐熱性、耐油性に優れるため、不織布のバインダー等の繊維処理用、含浸紙等の紙処理用、特殊な浸漬製品やフォームラバー、糸ゴム及びコルク等のバインダー等に有用である。ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムラテックスをレゾルシノールホルムアルデヒド樹脂と混合した組成物は、ニトリルゴムや水素化ニトリルゴムと、ポリアミド、アラミド、ポリエステル等の有機合成繊維、ガラス繊維等の各種繊維との接着剤としても有用である。

【手続補正書】

【提出日】平成5年5月20日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】(水素化触媒) 本発明で使用される水素化触媒のパラジウム化合物としては、例えば、辛酸、酢酸、プロピオン酸、ラウリン酸、コハク酸、ステアリン酸、オレイン酸、フタル酸、安息香酸等のカルボン酸の

パラジウム塩；塩化パラジウム、ジクロロ (シクロオクタジエン) パラジウム、ジクロロ (ノルボルナジエン) パラジウム、ジクロロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム、ヘキサクロロパラジウム酸アンモニウム等のパラジウム化合物の塩素化物；臭化パラジウム；ヨウ化パラジウム；硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、テトラシアノパラジウム酸カリウム等の無機の化合物や錯塩；等を挙げることができる。これらの中でも、カルボン酸のパラジウム塩、硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、塩化パラジウ



ム、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム、ヘキサクロロパラジウム酸アンモニウム等が好適であり、特に、カルボン酸のパラジウム塩が好ましい。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】本発明では、パラジウム化合物を水に溶解しないしは分散させた水溶液として使用するが、触媒活性を高めるために、酸を共存させる。酸の具体例としては、例えば、硝酸、硫酸、塩酸などの無機の強酸、燐酸、酢酸などの有機酸が挙げられる。触媒活性を大幅に向上させるには、無機の強酸が好ましい。これらの酸は、パラジウム化合物のパラジウム元素に対して、通常0.5～10倍モル、好ましくは1～5倍モルの範囲で使用する。具体的には、パラジウム化合物の水溶液を作\*

\*成する際に、これらの酸を添加することにより、触媒水溶液を調製する。触媒水溶液の安定性を維持する目的で、分散剤、コロイド保護剤を添加することも可能である。パラジウム化合物の使用量は、ニトリル基含有不飽和共重合体ゴムの種類や目的とする水素化率等に応じて適宜定めることができるが、通常、ニトリル基含有不飽和共重合体ゴム当たり5～6000ppm、好ましくは10～4000ppmの範囲である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】

【表2】

	パラジウム化合物	酸	酸/Pd モル比	ヨウ素価 (g/100g)	水素 化率 (%)	平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )
実施例9	酢酸パラジウム	硝酸	3.0	28.6	90.3	0.09
実施例10	硝酸パラジウム	硝酸	3.0	40.2	86.3	0.09
実施例11	プロピオン酸パラジウム	硝酸	3.0	<u>58.7</u>	<u>80.0</u>	0.09
実施例12	硫酸パラジウム	硝酸	3.0	46.3	84.3	0.09
実施例13	塩化パラジウム	硝酸	3.0	68.6	86.7	0.09
実施例14	テトラクロロパラジウム酸ナトリウム	硝酸	3.0	50.2	83.0	0.09
実施例15	ヘキサクロロパラジウム酸アンモニウム	硝酸	3.0	30.3	89.7	0.09

表2より、パラジウム化合物の種類によって触媒活性の違いは見られるが、酸の共存下で触媒水溶液を調製することにより、パラジウム化合物からなる水素化触媒の活性が非常に高いことがわかる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】

【表3】

	パラジウム化合物	酸	酸/Pd モル比	ヨウ素価 (g/100g)	水素 化率 (%)	平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )
実施例 16	酢酸パラジウム	硝酸	3.0	20.3	92.7	0.10
実施例 17	硝酸パラジウム	硝酸	3.0	34.8	87.5	0.10
実施例 18	プロピオン酸パラジウム	硝酸	3.0	<u>48.9</u>	<u>82.5</u>	0.10
実施例 19	硫酸パラジウム	硝酸	3.0	36.3	87.0	0.10
実施例 20	塩化パラジウム	硝酸	3.0	56.6	79.7	0.10
実施例 21	テトラクロロパラジウム酸ナトリウム	硝酸	3.0	39.2	86.0	0.10
実施例 22	ヘキサクロロパラジウム酸アンモニウム	硝酸	3.0	20.3	92.7	0.10
比較例 2	酢酸パラジウム	—	0	237.2	15.0	0.11

表3より、カルボキシル基を含有する共重合体ゴムラテックスについても、パラジウム化合物の種類によって触媒活性の違いは見られるが、酸の共存下で触媒水溶液を

調製することにより、パラジウム化合物からなる水素化触媒の活性が顕著に向上することが分かる。